

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Peep Põdder

**Mn⁴⁺ DOPEERITUD K₂SiF₆ MIKROOSAKESTE MIKROLAINE-
HÜDROTERMILINE SÜNTEES SOOJA VALGE LED PUNASE KOMPONENDINA**

Bakalaurusetöö (12 EAP)

Judendaja: Dr. Alexander Vanetsev

Tartu 2019

INFOLEHT

Microwave-Hydrothermal Synthesis of Mn^{4+} doped K_2SiF_6 microparticles as bright red component for warm white LEDs

Developing of new red components for wLEDs, which are both cheap and efficient, is a highly important task for materials chemistry. The aim of this work is to develop a method of microwave-hydrothermal synthesis of the bright $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor and to study its luminescent properties as a potential red component for wLED applications. As a result of this work we proposed a new method of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ microparticles synthesis. Obtained materials exhibit bright red luminescence characteristic for Mn^{4+} in fluoride matrices.

Keywords:

microwave synthesis, hydrothermal treatment, luminescent materials, white LEDs, Mn^{4+} doping, hexafluorosilicates, K_2SiF_6

Mn^{4+} dopeeritud K_2SiF_6 mikroosakeste mikrolaine-hüdrottermiline süntees sooja valge LED punase komponendina

Uute odavate ja efektiivsete punases spektripiirkonnas kiirgavate fosfooride välja töötamine valgete LED'ide jaoks, on materjalide keemia jaoks oluline ülesanne. Käesoleva töö eesmärk on välja töötada uudne mikrolaine-hüdrottermaalne sünteesi meetod $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ luminesseeruva materjali jaoks ning uurida antud materjali omadusi potentsiaalse punase komponendina valgete LED'ide jaoks. Väljaarendatud uus meetod on sobiv $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ mikroosakeste sünteesiks. Sünteesitud materjalide puhul on näha eredat punast luminesentsi, mis on iseloomulik Mn^{4+} dopeeritud fluoriidi maatriksitele.

Märksõnad:

Mikrolaine süntees, hüdrottermaalne töötlus, luminesseeruvad materialid, valged LED'd, Mn^{4+} dopeerimine, heksafluorosilikaadid, K_2SiF_6

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Kirjanduse ülevaade	6
3. Eksperimentaalne osa	12
4. Tulemused ja arutelu	15
4.1. Sünteesitud materjali faas, elementaalne kompositsioon ja morfoloogia	15
4.2. Sünteesitud $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ mikroosakeste luminesentsomadused	19
5. Kokkuvõte.....	23
6. Summary.....	24
7. Tänuavaldused	25
8. Kasutatud kirjandus	26

1. Sissejuhatus

LED-valgusallikad leiavad igapäevaelus aina enam kasutust - alates tahvelarvutite, telefonide, televiisorite taustvalgustusest kuni tavaliste, valgustuslikel eesmärkidel kasutatavate, lampideni. Hiljuti välja arendatud valged LED-valgustid edestavad oma konkurente, hõõg- ning fluorestseeruvaid lampe, paljudes valdkondades, nagu näiteks efektiivsus, lambi eluiga ning keskkonnamõju. Seetõttu on lähiajal üritatud parandada valgete LED-valgusallikate valgusdiodide omadusi ning disaini veelgi. Keemia seisukohalt toimub valdav osa eksperimenteerimisest valge valgusega valgusdiodidele (edaspidi kasutakse sõnaühendit „valge valgusdiod“ = white LED) uute sobivate eri kiirgusega fosfooride otsimisega, parandamaks LED-valgusallika eluiga, eredust või värvitemperatuuri.

Ühele olulisele probleemile puudub hetkel lihtne lahendus. Nimelt, valged valgusdiodid annavad valgust, mis inimesilma jaoks on „külm“ valge valgus. Sellist kiirgust, mille minimaalne korreleeritud värvitemperatuur on alla 4000 K, annavad tüüpiliselt valged LED-d, mis koosnevad sinist valgust emiteerivast InGaN kiibist ning YAG:Ce luminesitseeruvast materjalist, mis kiirgab kollases spektrisosas. Viimastel aastatel on pakutud palju erinevaid lahendusi eelnimetatud probleemile, millest peamiseks on lisada traditsioonilise valgusdiodi fosfooride hulka punast luminesitseeruvat materjali, et nihutada kiirguva valguse spekter rohkem punasesse, ehk muuta „soojemaks“. Kuigi on välja pakutud paljulubavaid ettepanekuid probleemi lahendamiseks, jõuavad enamik neist punastele fosfooridele omaste spetsiifiliste probleemideni.

Paljud välja pakutud maatriksid on dopeeritud Eu^{2+} -ga, nagu näiteks $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [1] ja $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ [2], kuid nende kaubanduslikul kasutamisel on peamiseks limiteerivaks faktoriks kõrged tootmiskulud, millest valdav osa lasub euroopiumi sisaldavate ühendite hinnal. Seega, otsitakse aktiivselt muid lisandeid ning neile sobivaid maatrikseid, kuid ka nendega tekivad probleemid, eriti, kui võrrelda nende omadusi punases piirkonnas kiirgavate materjalidega, mis on dopeeritud Eu^{2+} -ga.

Peamiselt vaadatakse asendusdopandi otsingutel siirdemetallide poole. Potentsiaalne materjal ning materjalile vastav lisand peavad vastama kahele tähtsaimale nõudele. Esiteks, materjali kiirgusspekter peab olema sobiv valitud rakendusele. Tavavalgustuse jaoks eeldaks see kõrget värviesitusindeksit, et toota sooja valget valgust. Kuvarite jaoks peab välja pakutud materjal tootma küllastunud punast valgust, et saavutada kõrget värvipuhust. Teiseks, peab materjalil olema intensiivne kiirgus, mis on stabiilne ka kõrgematel temperatuuridel. Üks eelnimetatud

kahele omadusele vastav väljapakutud lisand on Mn^{4+} , mis tuleneb peamiselt antud iooni sarnasustest Eu^{2+} -ga teatud maatriksites [3].

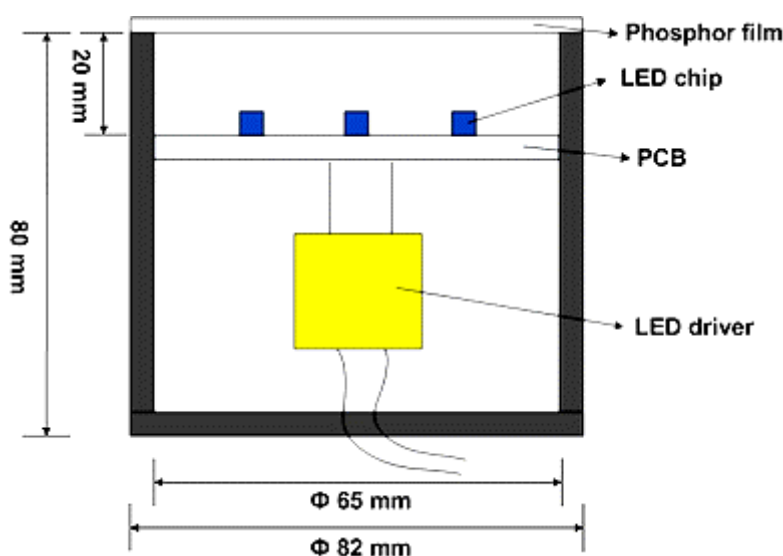
Teine tähtis küsimus on seotud valitud lisandioonile sobiva maatriksi leidmisega. Võrreldes enamikke potentsiaalseid asendusmaterjale euroopiumiga dopeeritud fosfooridele, on probleemiks nende madalam efektiivsus ning termiline stabiilsus, mis limteerib võimalikke kasutusalasid. Selle probleemi lahendamiseks proovitakse erinevaid maatrikseid, peamiselt oksiide ja fluoriide. Kuigi oksiidi maatriksid dopeeritud ionidega, mis ei ole Eu^{2+} , nagu näiteks SrAl_2O_4 ja $2\text{MgO}\cdot\text{GeO}_2$ (mõlemad dopeeritud Mn^{4+} -ga) [4], pakuvad stabiilseid ning temperatuurikindlaid luminesceeruvaid materjale potentsiaalseks kasutuseks punase kiirgurina valgetes valgusdiodides, ei ole nad võimelised konkureerima Eu^{2+} -ga dopeeritud analoogide efektiivsusega. Fluoriidi maatriksid pakuvad paremat efektiivsust, kuid teisalt madalamat termilist stabiilsust. Üks sellistest välja pakutud maatriks-dopeeritud Mn^{4+} on K_2SiF_6 , mille kohta näitavad senised uuringud, et materjalil on potentsiaali. Olles valinud maatriksi ning dopant-iooni, kerkib üles väljavalitud materjali sünteesi küsimus. Kuigi K_2SiF_6 -e faasi enda süntees ei ole ülemäära keeruline ega problemaatiline, osutub tihti problemaatiliseks selle dopeerimine Mn^{4+} iooniga. Probleem tuleneb peamiselt Mn^{4+} iooni suhtelisest ebastabiilsusest võrreldes Mn^{2+} iooniga, mis aga on ebasobiv lisand kui eesmärgiks saada punane fosfor valgetele valgusdiodidele. Samuti on oluliseks lahendust vajavaks probleemiks omadefektide kontsentratsiooni vähendamine maatriksi võres, sest need neelavad valgust. Arvestades ülaltoodud probleeme, on paratamatult olemas teatud piirangud $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ materjali sünteesiks sobivate meetodite valimisel.

Seega, otsitakse aktiivselt uusi ning usaldusväärseid meetodeid eredalt luminesceeruva $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ materjali valmistamiseks.

Antud töö eesmärgiks on välja töötada mikrolaine-hüdrotermaalne meetod $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ fosfoori sünteesiks ning selle omaduste uurimine, et teda rakendada punase kiirgurina valgetes valgusdiodides.

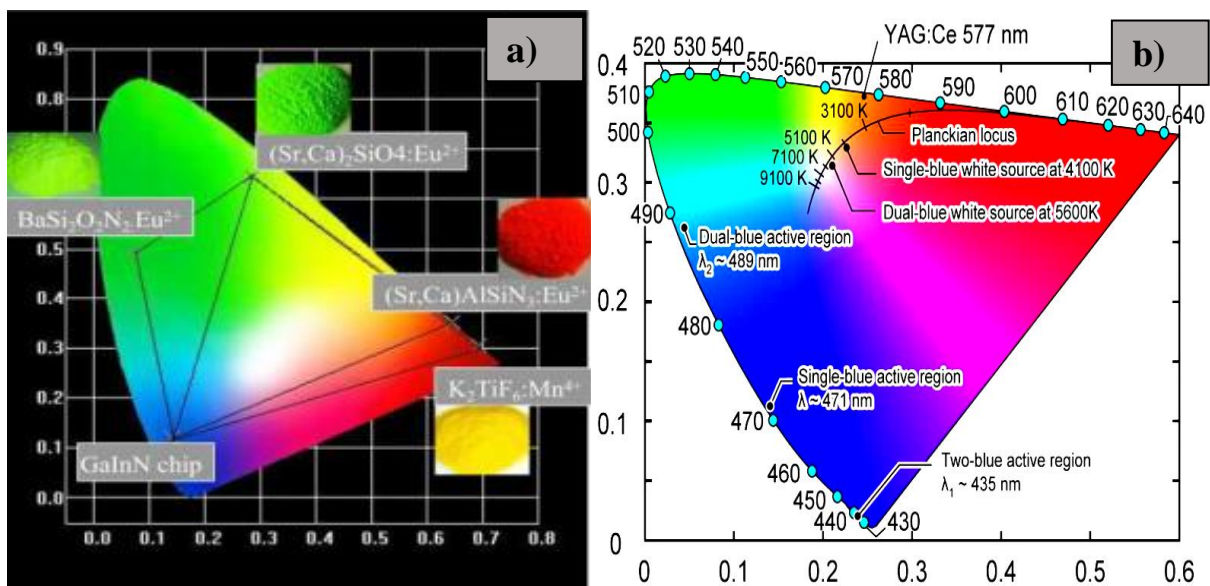
2. Kirjanduse ülevaade

Alates efektiivsete valgete valgusdiodide välja töötamisest on otsitud punast fosfoori, mis parandaks traditsioonilise ühe fosfooriga diodi kiirgusspektrit. Vajadus sellise punase luminesceeruva aine järgi tuleneb faktist, et tüüpiline ühe fosfooriga valge valgusdiod koosneb sinist valgust emiteerivast diodi InGaN kiibist ning kollast valgust emiteerivast luminesceeruvast materialist. Selle ehituses LED-draiver annab vajaliku voolu trükkplaadil asuvatele LED-kiipidele, mille sinine kiirgus omakorda ergastab luminesceeruvast materjalist kile, mis koos diodi sinise kiirgusega tekitab valge valguse (Joonis 1).



Joonis 1. Tüüpiline fosfoor-konverteeritud valge kiirgusega LED skeem [5].

Valgetes valgusdiodides kõige tihedamini kasutatav kollaselt luminesceeruv materjal on $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, tuntud ka kui YAG:Ce (Yttrium-Aluminium-Garnet:Ce). Kuigi antud materjalil on kõrge stabiilsus, hea kvantefektiivsus (QE) ning lisaks sellele kiirgab materjal laias kollases spektrumis, eksisteerivad siiski mõned probleemid [6,7]. Peamiseks probleemiks on, et selline LED, mis on üles ehitatud InGaN kiibi ning YAG:Ce najal, kiirgab inimsilma jaoks külma valget valgust, mille korreleeritud värvitemperatuuriga (CCT) $> 6000\text{K}$ ning värvi esitusindeksiga < 80 (illustreeritud joonisel 2, lk 7) [8,9]. Sellest probleemist on aga võimalik üle saada, kui lisada sinist kiirgust konverteeriva fosfoori hulka punane luminesceeruv materjal.

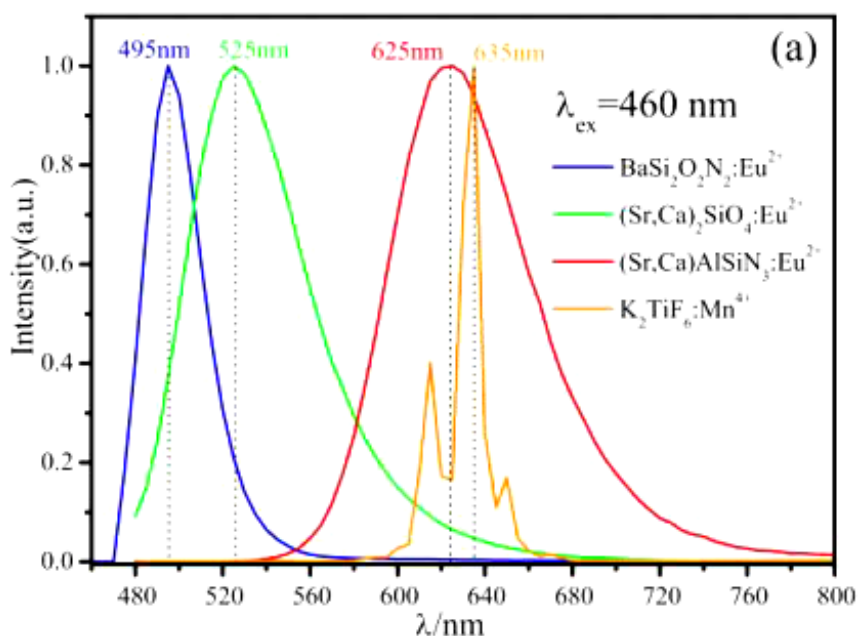


Joonis 2. InGaN kiibi ning mõnede teiste luminesseeruvate materjalide värvieristatusindeks (a) [11] ja YAG:Ce värvusdiagramm (b) [10].

Mõningad materjalide kandidaadid on välja pakutud teoreetiliselt, kuid vähesed neist vastavad valgustuse ning kuvamise nõuetele [5]. Ideaalis peaks selline materjal, tänu inimesilma tundlikuse kõverale, kiirgama lühemal lainepikkusel kui 650 nanomeetrit (edaspidi: nm). Lisaks sellele peaks kiirgus olema küllastunud punane, mis tähendab, et kiirgusriba peaks olema spektraalselt kitsas. Tulenevalt LED-ide pikast oodatavast elueast (>50000 h), on punase luminesseeruva materjali stabiilsus samuti probleemiks. Materjali degradeerumine töökeskkonnast tulenevate faktorite tõttu nagu kuumus, niiskus ning intensiivne diodi kiirgus, toob endaga kaasa olulise languse luminesseerivate materjalide efektiivsuses, mis omakorda muudab esialgu tasakaalustatud valge valgusdiodi kiirgussepktri aja jooksul ebasobivaks [6].

Kirjanduse põhjal on peamised kandidaadid kaks aktivaator-iooni Eu^{2+} ja Mn^{4+} , mida on võimalik kasutada erinevates maatriksites. Mõlema aktivaator-ioonide üldised omadused on küllalt sarnased - Eu^{2+} kiirgus asub 600-650 nm piirkonnas ning Mn^{4+} kiirgusjooned paiknevad 630 nm juures. Lisaks sellele asub Eu^{2+} iooni pikalainelisem ergastusriba piirkonnas ~475 - 650 nm ning samas, kui Mn^{4+} ioonidel asub see ~450 -500 nm juures. Antud ionide fotoluminestsentsi kustumise eluead on Eu^{2+} ioonil mõni mikrosekund ning Mn^{4+} ioonil mõni millisekund. See viitab, et Eu^{2+} võiks olla efektiivsem aktivaator punases spektraalpiirkonnas luminesseeruvale materjalile rakendusteks turu potentsiaaliga fosfoor-konverteeritud valgetes valgusdiodides. Eu^{2+} iooni poolt aktiveeritud materjalide lühem fotoluminestsentsi lagunemise aeg on eelistatav, sest materjali küllastumine toimub oluliselt

aeglasemalt tänu faktile, et põhiolekus leidub alati ioone, mis saavad neelata ergastavat valgust. Samas, arvestades mõlema iooni sarnast kvantsaagist (~ 80-90%) ning võttes ka arvesse antud elementide maksumuse erinevust, on huvi Mn^{4+} iooniga dopeeritud materjalide vastu kasvanud teaduskirjanduses [3]. Mn^{4+} oleks võimalik lisand, mis aitaks traditsioonilise valge valgusdiodi efektiivsust tõhustamiseks sooja valgusega valgusallikates [3]. Samuti on oluline faktor Mn^{4+} iooni poolt aktiveeritud materjalide populaarsuse juures fakt, et erinevalt Eu^{2+} ioonist, millel on enamasti laiaribaline kiirgus sabaga sügava punase ning infrapunaregioonis, kus inimsilm ei ole tundlik. Samas on Mn^{4+} omab olulisemalt kitsaribalisemat spektrit punases piirkonnas (illustreeritud joonisel 3). Selline Mn^{4+} iooni poolt aktiveeritud luminesseeruvate materjalide spektraalne omadus aitab saavutada optimaalse tasakaalu kõrge värvi esitusindeksi ning intensiivse kiirgusvõime vahel valgetes fosfor-konverteeritud valgusdiodides.

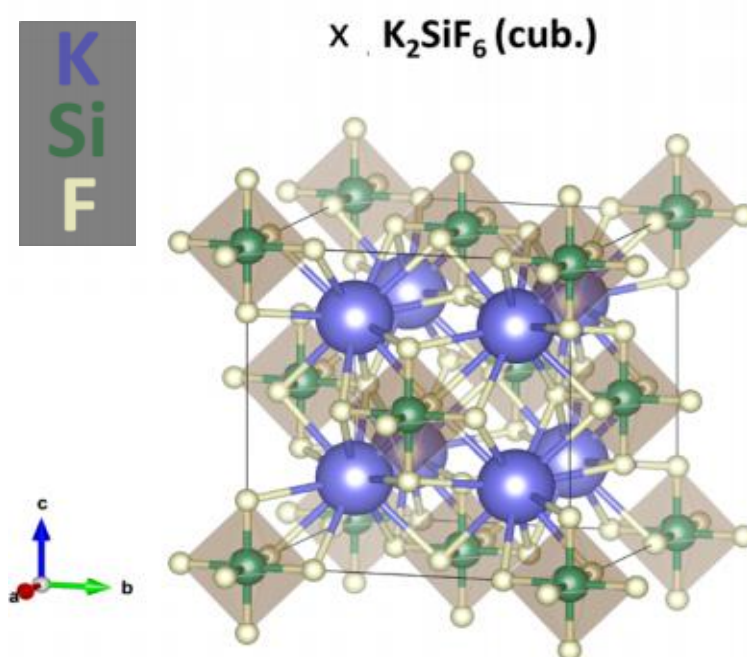


Joonis 3. Võrdlus ühe potentsiaalse Mn^{4+} ioonidega aktiveeritud materjali ning mõnede Eu^{2+} -i aktiveeritud materjalide kiirgusspektrite vahel [11].

Tänu eelpoolmainitud omadustele on teadlaste tähelepanu äratanud mõningad luminesseeruvad fluoriidmaterjalid, kus Mn^{4+} on asendab fluoriidi maatriksis katioone M. Nii on sünteesitud ning nende luminesents omadusi uuritud sellistel ühenditel nagu $\text{A}_2\text{MF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (kus A = K, Na, Sc, NH_4 , Cs ja M = Si, Ge, Ti, Sn, Zr, Hf), $\text{KNaMF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{BaMF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (kus M = Si, Ti, Ge, Sn), või $\text{ZnMF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kus M = Si, Ge). Koordinaatsiooni kompleksi $[\text{MnF}_6]^{2-}$ moodustumine aktivaator-iooni Mn^{4+} ning tema fluoriidliganditega tagab efektiivse

ergastumise 450 nm juures koos küllalt väikse omaneeldumisega lainepikkustel üle 500 nm. Nende materjalide puhul on leitud küllastunud Mn^{4+} punane kiirgus lainepikkustel alla 650 nm [4]. Seega on fluoriidmaatriksid paljulubavad fosfooride välja töötamisel turupotentsiaaliga valgete valgusdiodidele eeldusel, et suudetakse saavutada piisav materjali stabiilsus.

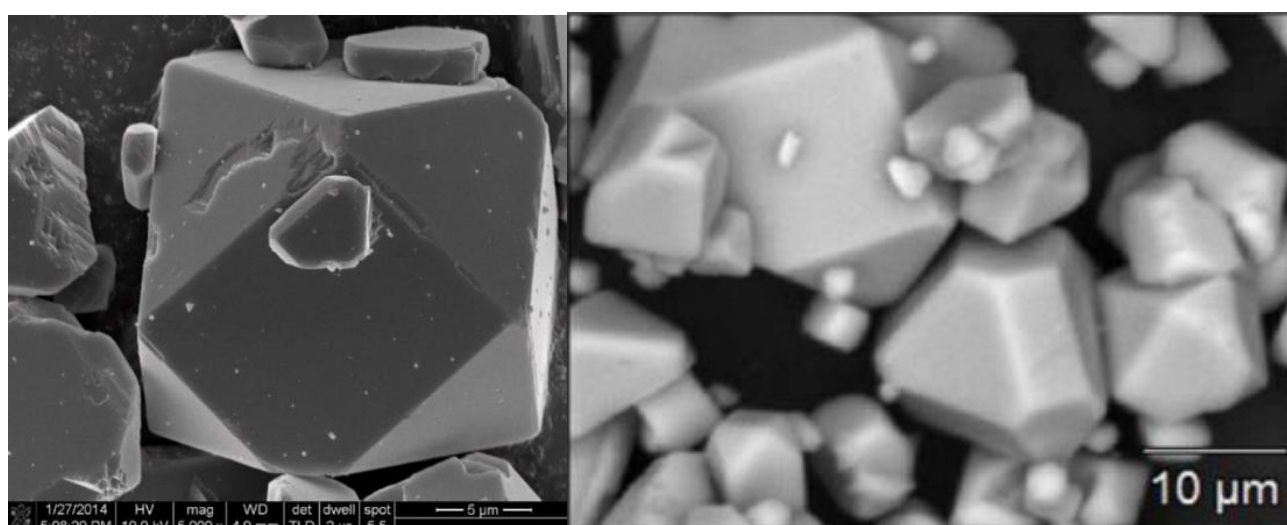
Üks enim uuritud nendest materjalidest on $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$. Materjali kristallvõre on kuubiline ning on hieratiidi struktuuriga (ruumirühm $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, illustreeritud joonisel 4), kus Si aatomid (ning neid asendavad Mn aatomid) asuvad oktaeedriliselt koordineeritud võresõlmedes. Oktaeedrilises koordinatsioonis toimub elektronseisundite degeneratsioon ning lisaks avaldab suure efektiivse positiivse laenguga Mn^{4+} ioonile mõju põhiaine tugev kristallväli. Seepärast paiknevadki vajalikud energia tasemed nii, et tekivad kitsaribalised kiirgusüleminekud ja ergastavad footonid neelatakse laiade Mn^{4+} ergastumisribade poolt [9].



Joonis 4. K_2SiF_6 kristallstruktuur toatemperatuuril [4].

K_2SiF_6 on üks termiliselt kõige stabiilsem ning kõige lihtsamini sünteesitav heksafluoriid, millel on sümmeetriline oktaeedriline positsioon Mn^{4+} iooniga asendamiseks. Lisaks sellele on antud ühend eriliselt huvitav, kuna materjal luminescents omab head termilist stabiilsust võrreldes konkureerivate teiste punases spektripiirkonnas kiirgavate nitriididega ning ka teiste heksafluoriididega. Teisalt, $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ materjalil neeldumine küllastub kõrgetel ergastustihedustel, tulenevalt paarsuse ning spinni poolt keelatud d-d üleminekute pikast

luminestsentsi kustumisajast [9]. Kuigi antud materjalil on rakenduspotentsiaali, siis on $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ süntees osutunud ootamatult problemaatiliseks. Tavaliselt sünteesitakse fluoriididel baseeruvaid fosfoore kasutades märgkeemia (wet chemistry) meetodeid, mis tähendab vesinikfluoriidi (HF) kasutamist. Selle meetodika valik tuleneb kolmest peamisest põhjusest. Esiteks, nende meetoditega on mugav lahustada ja homogeniseerida lähteaineid ühtlaseks vesilahuseks, mis omakorda aitab kaasa fosfooride moodustumisele. Teiseks, kontrollides erinevaid sünteesifaktoreid (temperatuur, happelisus, kontsentratsioonid, reaktsiooni aeg) on võimalik reaktsiooni saaduse struktuuri, morfoloogiat ning selle kristallilisust märgataval määral manipuleerida (illustreeritud joonisel 5).



Joonis 5. SEM pildid Mitsubishi Co. Ltd., Japan [12] poolt sünteesitud K_2SiF_6 (left) ning kaassadestamise meetodil saadud K_2SiF_6 [4] (paremal).

Kolmandaks, võrreldes paljude tahke faasisünteesi meetoditega on märgkeemia eeliseks nende kulutasuvus, madalam sünteesi temperatuur, lihtsamad sünteesitehnoloogiad, tootmise suuremahuline skaleerimisvõimalus ning mitmekülgne sünteesijärgne töötlemine.

Teisalt, märgkeemia meetodite puuduseks on nende tundlikus lisandite tekkimise suhtes, mis mõjutavad materjali luminestsentsomadusi nagu näiteks kiirguse kontsentratsioonilist ning termilist kustumist [10], kvantefektiivsust, valguse neeldumist ning keemilist stabiilsust. Kaassadestamine, mis on ka märgkeemia meetod, on andnud päris häid tulemusi keemiliselt stabiilse $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ fosfoori sünteesil, seda nii LED töötemperatuuridel ($<200^\circ\text{C}$) ning ka suurema niiskussisaldusega keskkondades. Samas, märgkeemia protsessi käigus moodustunud

lisandid KHF_2 ning Mn^{3+} hüdraadid, nagu näiteks $\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja $\text{KMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mõjutavad oluliselt luminesseeruva materjali keemilist stabiilsust ning kvantefektiivsust. Madala puhtusega fosfooride pulbrite vanandamise käigus temperatuuril üle 196°C toimub reaktsioon KHF_2 ning K_2SiF_6 vahel ja tekib K_3SiF_7 . Lisaks sellele, kui selline sünteesitud ebapuhast pulber asetseb kõrgel temperatuuril ning kõrge niiskusega keskkonnas, kipub lisand KHF_2 moodustama hüdreeritud kaaliumfluoriidi (KF) ja vesinikfluoriidi (HF) [4].

Eelpooltoodust lähtuvalt saab tõdeda, et peamiseks väljakutseks $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ fosfori sünteesil on reaktsioonide käigus tekkivate lisandite vältimine. Ainult sel viisil on võimalik saada turul konkurentsivõimeline punases spektraalpiirkonnas kiirgav fosfoor sooja valgusega valgetele LED-le. Tulenevalt mangaani erinevast valentsusest võivad materjalis esineda Mn^{4+} erinevad kiirgustsentrivid või tsentrivid, mis viivad luminesentsi kustumiseni. Lisaks sellele võivad kaassadestamise käigus moodustuda amorfseid lisandid, mis samuti alandavad luminesseeruva materjali stabiilsust ning optilist kvaliteeti. Seega on faasipuhta ning suurt kristallilisusega K_2SiF_6 süntees koos kontrollitava Mn^{4+} -i dopeerimismehhanismiga oluline ülesanne valgete valgusdiodide tehnoloogia edasiarendamisel.

3. Eksperimentaalne osa

Käesoleva töö eksperimentaalse osa läbiviimise käigus viidi optimaalse sünteesi tingimuste ning enim usaldusväärse dopeerimismeetodi leidmiseks läbi hulk eksperimente.

Algseteks lähteaineteks olid, ilma edasise puhastamiseta, KF (Aldrich, 99.5% puhtus), TEOS (Aldrich, 98% puhtus), HF (Aldrich, 40 vol.% lahus, reagendi klass), KMnO_4 (Aldrich, analüütiline klass), PVP 55000 (Sigma-Aldrich, reagendi klass), etüleenglükool (Реахим, 99%) ja H_2O_2 (Lach-Ner, 30%, stabiliseerimata). Saamaks ilma absorbeerunud metalliioonideta SiO_2 edasiseks sünteesiks, hüdrolüüsi TEOS standardse ammoniaagi poolt katalüüsitud reaktsiooni käigus vee-alkoholi lahuses. Saadud hüdreeritud SiO_2 sade kuivatati 120 °C kraadi juures 48 tunni jooksul.

Mn^{4+} iooniga (0, 1, 5 mol.%) dopeeritud K_2SiF_6 sünteesiks ning dopeerimiseks kasutati järgmiseid meetodeid:

- 1) Peamises lähenemises sünteesile lahustati varasemalt valmistatud SiO_2 (2.375-2.500 mmol, olenevalt soovitud koostisest) ning KMnO_4 (0-0.125 mmol, olenevalt soovitud koostisest) 15 mL HF 40 vol.% lahuses. Koheselt peale lahustumist lisati tugeva segamisega 10 mL KF vesilahust (5 kordne molaarne liig). Lahus viidi üle Teflon autoklaavi ning asetati mikrolaineikiirgusesse 1-ks tunniks 180 °C juures, kasutades Speedwave Four (Berghof GmbH, Saksamaa) laboriseadet (2.45 GHz, 1kW maksimaalne väljundvõimsus). Samal moel valmistatud lahusega viidi läbi ka eksperimendid 180 °C juures 0.5, 1 ning 4 tunni jooksul ning 220 °C juures 2 ning 4 tunni jooksul.
- 2) Varasemalt valmistatud SiO_2 (2.375-2.500 mmol, olenevalt soovitud koostisest) ning KMnO_4 (0-0.125 mmol, olenevalt soovitud koostisest) 15 mL HF 40 vol.% lahuses. Koheselt peale lahustumist lisati tugeva segamisega 10 mL KF-i vesilahust (5-kordne molaarne liig). Segamise ajal lisati mõned tilgad H_2O_2 -e. Lahus viidi üle Teflon autoklaavi ning asetati mikrolaineikiirgusesse 1-ks tunniks 180°C kraadi juures, kasutades Speedwave Four (Berghof GmbH, Saksamaa) laboriseadet (2.45 GHz, 1kW maksimaalne väljundvõimsus).
- 3) 0.22 mL TEOS segati 15 mL 40 vol.% HF lahusega, millele lisati 12 mL varasemalt sünteesitud mangaani kompleksi ortofosforhappega ($\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2$) (sünteesitud segades värskelt sadestatud $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ning 3 M H_3PO_4 lahust 30 minuti jooksul) [13]. Koheselt peale seda lisati tugeva segamisega 10 mL KF vesilahust (5 kordne molaarne liig).

Lahus viidi üle Teflon autoklaavi ning asetati mikrolaineikiirgusesse 2 tunniks 180 °C kraadi juures, kasutades Speedwave Four (Berghof GmbH, Saksamaa) laboriseadet (2.45 GHz, 1kW maksimaalne väljundvõimsus).

- 4) Varasemalt valmistatud SiO₂ segati 15 mL 40 vol.% HF lahusega, millele lisati 12 mL varasemalt sünteesitud Mn(HPO₄)₂. Koheselt peale seda lisati tugeva segamisega 10 mL KF vesilahust (5-kordne molaarne liig). Lahus viidi üle Teflon autoklaavi ning asetati mikrolaineikiirgusesse 2 tunniks 180 °C kraadi juures, kasutades Speedwave Four (Berghof GmbH, Saksamaa) laboriseadet (2.45 GHz, 1kW maksimaalne väljundvõimsus). Sama eksperiment viidi läbi ka mikrolaineikiirguses 2 tunni jooksul 220 °C juures.
- 5) 0.22 mL TEOS segati veega PVP 55000 juuresolekul. Lisati KF vesilahus (5-kordne molaarne liig) ning KMnO₄ (0-0.125 mmol, olenevalt soovitud koostisest) vesilahus. Lahus viidi üle Teflon autoklaavi ning asetati mikrolaineikiirgusesse 2 tunniks 220 °C kraadi juures, kasutades Speedwave Four (Berghof GmbH, Saksamaa) laboriseadet (2.45 GHz, 1kW maksimaalne väljundvõimsus). Sama eksperiment viidi läbi ka mikrolaineikiirguses 2 tunni jooksul 220 °C juures.
- 6) Viiekordne molaarne liig KF lahustati 3 mL vees samal ajal, kui varasemalt sünteesitud SiO₂ (2.375-2.500 mmol, olenevalt soovitud koostisest) ning KMnO₄ (0-0.125 mmol, olenevalt soovitud kompositsioonist) lahustati 3 mL 40 vol.% HF ning 15 mL etüleenglükooli segus. Need kaks lahust pandi kokku ning jäeti segamisele toatemperatuuril 30 minuti vältel.

Peale sünteesi proovid jahutati, tsentrifuugiti, kasutades Thermo Scientific Heraeus Multifuge X1 laboriseadet, ning pesti korduvalt etüülalkoholiga. Saadud pulbrid kuivatati õhu käes ühe ööpäeva jooksul 100 °C juures.

Saadud pulbrilise reaktsioonisaaduse morfoloogiat uuriti skaneeriva elektroonmikroskoopiaga (SEM), kasutades Helios™ NanoLab 600 (FEI) instrumenti. Pulbri keemilise koostise analüüs viidi läbi energiahajuvus spektromeetriga (EDS) INCA Energy 350 (Oxford Instruments) Füüsika Instituudis.

Fotoluminestsentsi ning fotoluminestsentsi ergastusspektrid mõõdeti Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis eksperimendiseadmel, mis koosneb 400 W deuteeriumlambist DDS-400 ning topelt-kvarts-prisma monokromaatorist DMR-4 (Venemaa) ergastuskanalis. Proovid kinnitati

Janis LNT kriostaati mõõtmisteks kogu temperatuuri vahemikus 78 -700 K). Luminestsentsi analüüsi, kasutades ARC SpectraPro 2300i võrespektromeetrit, milles olid detektoriteks ühes väljundkanalis positsiooni tundlik CCD kaamera suure spektraallahutusega kiirguste mõõtmiseks (Princeton Instruments) ning teises Hamamatsu H6240-01 footonite loenduspea [12]. Luminestsentsi kustumisaeg mõõdeti kasutades valgusallikana mikrosekundilist Xe impulsslampi (Perkin-Elmer FX-1152 Flashtube, impulsi pikkus 1 μ s), mis asendas deuteriumlampi ülalpool kirjeldatud eksperimentaalseadems.

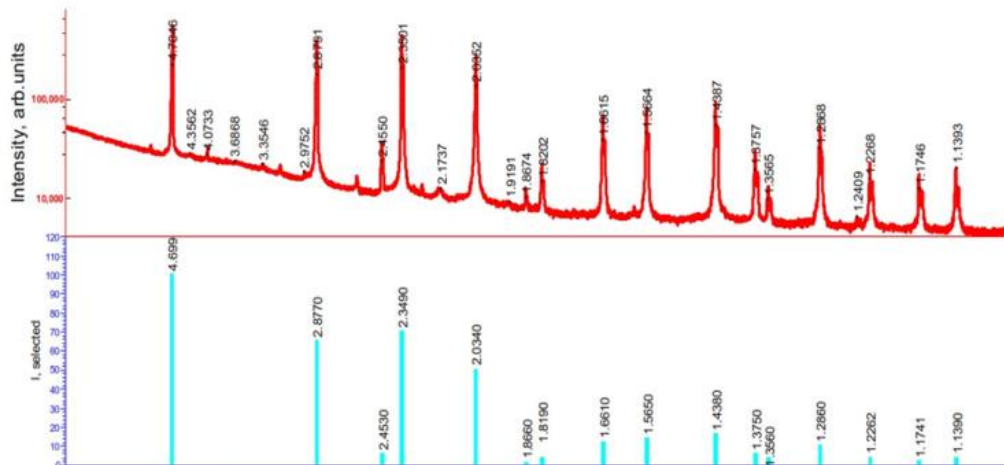
4. Tulemused ja arutelu

4.1.Sünteesitud materjali faas-, elementkoostis ja morfoloogia

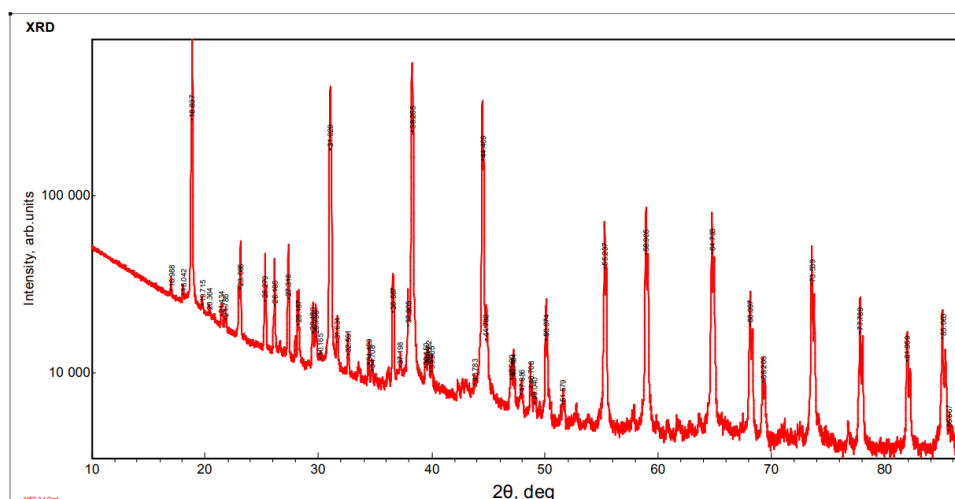
Eksperimentaalse osa läbiviimisel saadud tulemuste põhjal saab öelda, et kuigi K_2SiF_6 ühendi faasipuhas süntees ei olnud keeruline ülesanne, siis dopeerimine mangaaniga osutus üsna raskeks. Paljud testitud sünteesimise ning dopeerimise meetodid ei andud proove, milles oleks võimalik detekteerida luminescentskiirgust, mis viitab sellele, et Mn^{4+} ei sisenenud põhiaine kristallvõresse, või oli selle kontsentratsioon äärmiselt väike, tulenevalt konkureerivatest Mn^{2+} redutseerumise protsessidest, mille arutelu on toodud allpool.

Edu tõi mikrolaine-hüdrotermaalse töötlemise meetodi rakendamine, kuid siiski prooviti protsessi veelgi paremaks häälestada, et maksimeerida uuritava materjali kiirgusomadusi. Eksperimenteeriti erinevate töötlemise temperatuuridega, jäädes 180 °C ja 220 °C juurde. Lisaks sellele muudeti mikrolainekiirguse aega poolest tunnist kuni nelja tunnini. Optimaalseteks tingimusteks osutusid mikrolainekiirgus 180 °C juures ühe tunni jooksul. Nimetatud meetodil saavutati faasipuhas ning kristalliline materjal dopeeritud Mn^{4+} iooniga.

XRD analüüs (Joonis 6) tõestas, et sõltumata lisandi kontsentratsioonist olid kõik sel viisil sünteesitud proovid ühefaasilised K_2SiF_6 -e hieratiidi struktuuriga. Difraktogrammil nähtavad lisandite refleksid kuuluvad kaaliumfluoriidi väikestele jääkidele proovides. Kuna süntees viidi läbi, kasutades suurt ülekogust kaaliumfluoriidi, osutus selle täielikult proovist eemaldamine keeruliseks. Siinkohal on oluline märkida, et luminescentsi mõõtmiste puhul ei tekita väike kogus KF mingeid probleeme, kuna antud faas ei saa sisaldada üheski vormis mangaani. Teisalt, teistel meetoditel sünteesitud materjalid sisaldavad rohkem ning teistsuguseid lisandfaase (illustreeritud joonisel 7). Tihti ei olnud neis proovides võimalik detekteerida luminescentsi, ilmselt tulenevalt mangaani täielikust redutseerumisest $2+$ olekusse. XRD tulemused kinnitavad, et sünteesitud proovid on kõrge kristallilisusega. Erinevad suhted eksperimentaalsete ning referentsandemete joonte intensiivsustes lubavad eeldada kindlat tekstuuri/struktuuri. SEM analüüs näitas, et see tekstuur/struktuur ei tulene anisotroopiast, vaid on väljendunud tahu muster, mis hõlbustab eelistatud kristalliitide orientatsiooni tasasel pinnal.



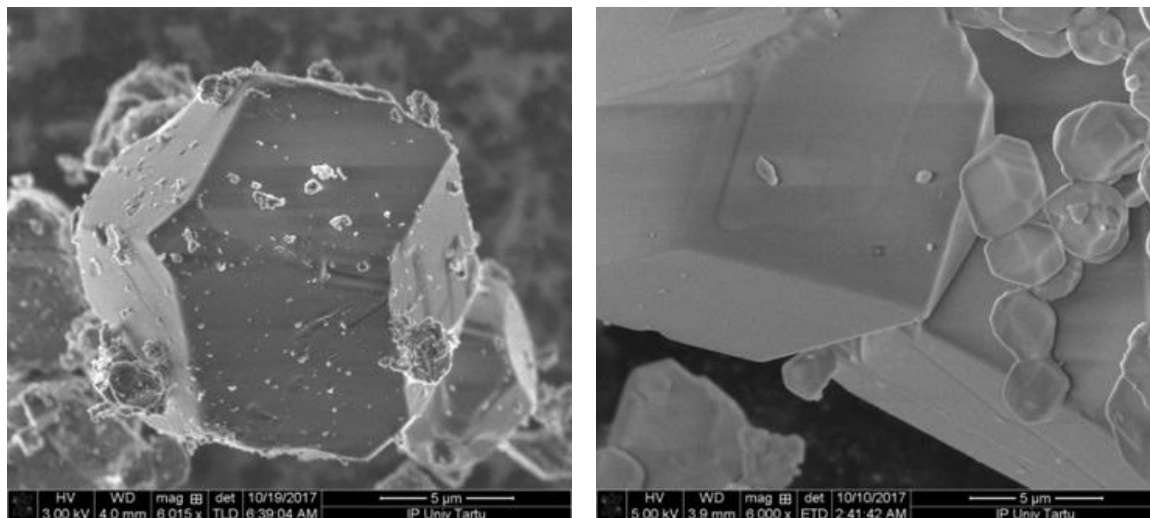
Joonis 6. Peamisel meetodil sünteesitud K_2SiF_6 osakeste XRD difraktogram võrreldes referentsiga andmebaasist. Samuti on näha kaaliumfluoriidi difraktsioonijooni.



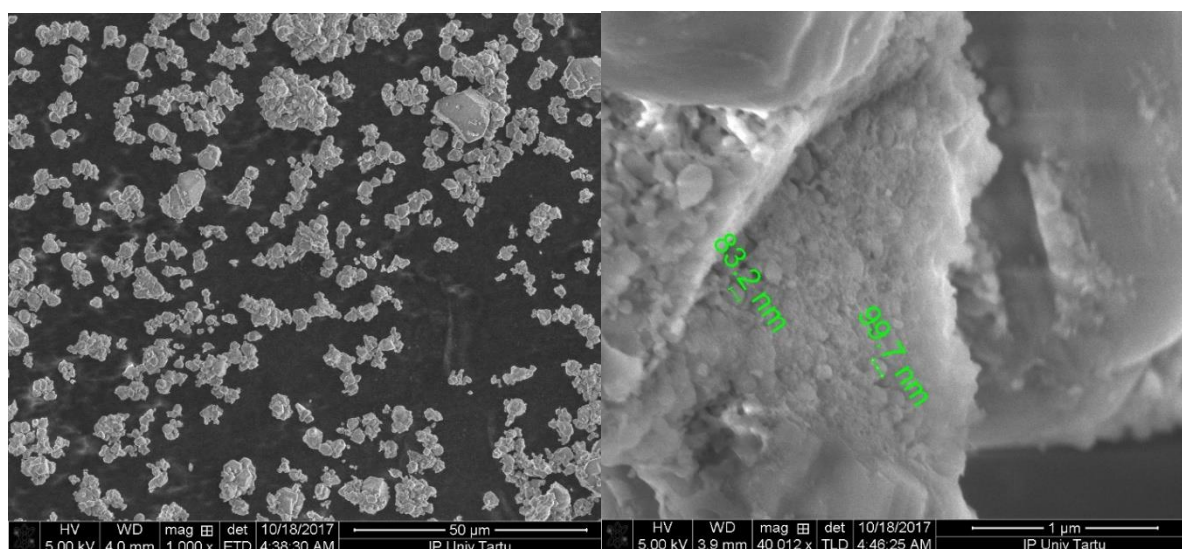
Joonis 7. Meetodil 3 (viidates eksperimentaalsele osale) sünteesitud 5 % Mn sisaldusega proovi XRD muster. On näha mitut tuvastamata refleksi.

SEM uuringu tulemuse alusel (Joonis 8) saab väita, et sünteesitud pulbrid koosnevad hästi nähtavatest polükristallilistest osakestest, kus nende suurus ulatub 0.5 mikromeetrist kuni mõne mikromeetrini. Suured siledapinnalised kristalliidi vihvavad suurele kasvukiirusele sünteesiprotsesside ajal. Kõige ilmsemaks põhjuseks on K_2SiF_6 hea lahustuvus, mis toob endaga kaasa efektiivse massi transpordi läbi lahuse hüdrotermaalse protsessi ajal. Joonis 9 illustreerib veel enam sünteesitud osakeste suurust ning kuju, samas heites valgust ühele antud materjali sünteesil esinevale põhilisele probleemile. Nimelt, et kaaliumfluoriidi jääkide

eemaldamine on peaaegu võimatu. See on üsna tavaline probleem kirjanduse alusel, kuid mis võib endaga kaasa tuua erinevate ebasoovitavate lisandite moodustumise materjali termilisel töötlemisel (kui seda tehakse) ning ka hiljem materjali eluaja jooksul [4].



Joonis 8. Sünteesitud K_2SiF_6 -i osakeste SEM mikrograafid (vasakul – dopeerimata proov, paremal – 5 % Mn^{4+} dopeeritud proov).



Joonis 9. Vasakul – sünteesitud osakesed väiksema suurendusega. Paremal – kaaliumfluoriidi jäägid kuubikute näol materjali kristallidel.

Proovide elementkoostise analüüs viidi läbi EDX meetodil. Saadud tulemustest on selgub, et 5 % Mn^{4+} -i dopeeritud proovi puhul (andmed Tabel 1) ei detekteeritud materjalis mangaani. Elementide puhul, mis ei kuulu uuritava materjali koostisesse, pärinevad O ja Al kasutatud substraadist ning Ca ja Mg on tundmatu päritoluga, ilmselt on need saastumine eelmisest proovist, mida samas SEM uuriti. Na päritolu on samuti teadmata, arvatavalt on see saastumine,

mis tuleneb reaktiivide säilitamiseks ning sünteesi ettevalmistamiseks kasutatud klaastarvikutest. Sarnased tulemused saadi ka proovi jaoks, mis oli dopeeritud 1 % mangaaniga (Tabel 1).

Tabel 1. EDX tulemused ning nende veamäärad (95% usaldusväärsusel).

Name	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn
5%	3.93%	46,21%	0.026%	0.63%	0.05%	8.42%	25.77%	0.67%	0%
Veamäär	3.08	0.92	0.02	0.51	0.04	0.41	2.66	0.43	0
1%	0%	52.59%	0%	0%	0%	10.23%	37.13%	0%	0%
Veamäär	0	1.81	0	0	0	0.16	1.97	0	0

Mõõtmismeetodina on EDX tundlik kuni umbes 1 kaaluprotsendini. See viitab asjaolule, et mangaani kontsentratsioonid proovides jäid alla 1%. Seega, lisandi kontsentratsioon on oluliselt madalam nominaalsest kogusest reaktsioonivõrrandi alusel. Arvestades EDX analüüsi tulemusi, viidi läbi ka tundlikumad EPR mõõtmised mangaani detekteerimiseks nendes proovides. EPR mõõtmised (M. Oja, FI) näitasid, et mangaani reaalne kontsentratsioon, nii 1% dopeeritud kui ka 5% dopeeritud proovis, on oluliselt madalam, kui mangaani nominaalsed kogused lähteainetes (0.01 kaaluprotsenti ning ~1 kaaluprotsent vastavalt). Sellist mangaani kadu saab ilmselt omistada mitmele kõrvalprotsessile, mis toimuvad sünteesi ajal.

Mn^{4+} dopeeritud materjalide sünteesimisel on alati erinevaid põhjusi kuidas mangaan võib kaduma minna sünteesi käigus. Spetsiifiliselt K_2SiF_6 sünteesi puhul on faasipuhta ühendi moodustumise juures peamiseks probleemiks Mn^{7+} redutseerumine MnO_4^- ioonis Mn^{2+} solvateeritud ionideks. Kahjuks on Mn^{2+} olek oluliselt termodünaamiliselt stabiilsem tugevalt happelistes lahustes, võrreldes Mn^{4+} iooniga. Ainukene moodus, kuidas säilitada neis tingimustes Mn^{4+} olekut, on see stabiliseerida kristallvõrega.

Kõrvalprotsesse saab illustreerida järgnevate võrranditega. Antud töös välja pakutud meetodi puhul võivad need protsessid toimuda samaaegselt sünteesi jooksul. Ideaalis näeks süntees välja sellisena (sõltuvalt lähteainetest) [11]:



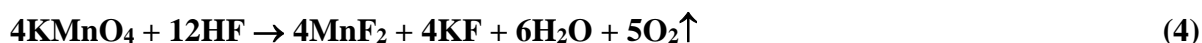
Või antud sünteesi korral



See omakorda viiks soovitud faasipuhta $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ moodustumiseni järgmiste metateesi reaktsioonidena moodustunud tahkiste vahel happeliseses tingimustes:



Teisalt, võivad toimuda mitmed kõrvalprotsessid, mis võivad endaga kaasa tuua Mn^{2+} ühendite moodustumise. Näiteks:



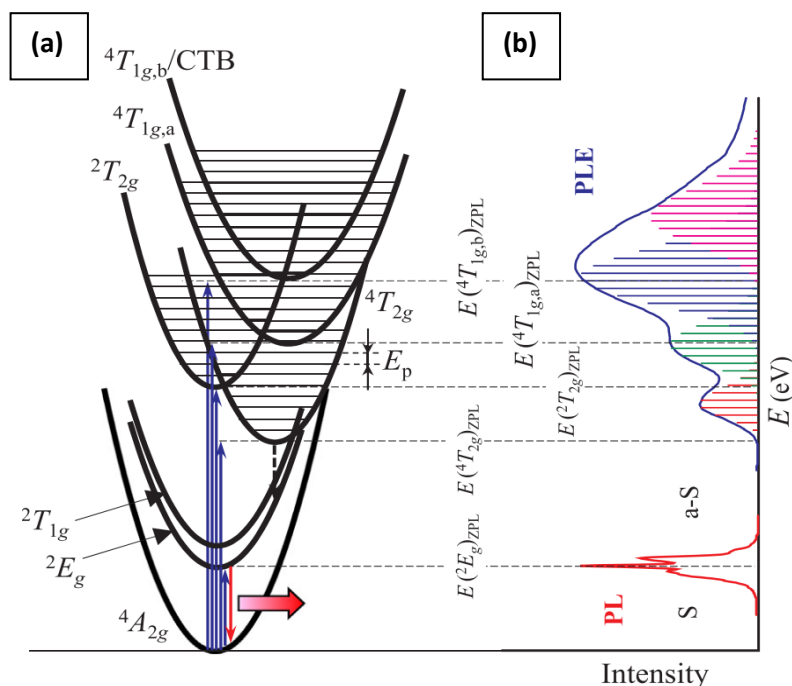
Seega, konkureerivad protsessid Mn^{7+} redutseerumine Mn^{4+} olekusse ja sellele järgnev, stabiliseerimine K_2SiF_6 võrega ning Mn^{7+} redutseerumine (või moodustunud Mn^{4+} oleku edasine redutseerumine) enam stabiilseks Mn^{2+} olekuks, toimuvad samaaegselt. See toob endaga kaasa paratamatud erinevused lähteainetes oleva mangaani kontsentratsioonis ning sünteesitud materjalis tuvastatud dopeeritud mangaani kontsentratsiooni vahel. Kui suur on nende kahe väärtuse erinevus, sõltub liialt paljudest faktoritest ning seda on keeruline ette ennustada. Kuigi üldiselt ei arutleta teaduskirjanduses tulemuste reprodutseeritavuse üle antud materjali korral, on see siinkohal asjakohane. Seega on meetodid, millega on võimalik kindlaks teha Mn^{4+} ionide kogust lõppmaterjalis, suure täpsusega ülimalt olulised.

Kui sünteesitud ühendit ei ole võimalik dopeerida Mn^{2+} ionidega, siis on meetodid nagu energiadiispersiivne röntgenspektroskoopia ning elektroni energiakaospektroskoopia, piisavad dopandi koguse täpselt mõõtmiseks. Kuid, kui Mn^{2+} ionidega dopeerimine on võimalik antud materjali puhul, siis eelpoolmainitud meetodid ei aita tuvastada erinevaid mangaani olekuid. K_2SiF_6 puhul on Si^{4+} asendamine Mn^{2+} ioniga erakordselt ebatõenäoline, kuid on võimalik K^+ iooni asendus. Lisandfaas MnSiF_6 on tuntud ning läbiuuritud, kuid selle moodustumine eraldiseisvana on vähetõenäoline tänu väikesele mangaani kogusele lähteainetes. Enam tõenäoline on tahke lahuse $\text{K}_{2-x}\text{Mn}^{(2+)}_{0.5x}\text{Si}_{1-y}\text{Mn}^{(4+)}_y\text{F}_6$ moodustumine. Seega oleks vajalik eristamine Mn^{2+} ja Mn^{4+} valentsolekute vahel.

4.2. Sünteesitud $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ mikroosakeste luminesentsomadused

Ühendis K_2SiF_6 asendub Mn^{4+} ioon Si^{4+} iooni võresõlme, millel on oktaedriline koordinatsioon. Kuigi mõlemaiooni raadius on sarnane (0.53 \AA Mn^{4+} iooni puhul ning 0.54 \AA Si^{4+} iooni puhul), siis tulenevalt Mn^{4+} iooni suuremast efektiivsest positiivsest laengust, on

Mn^{4+} iooni mõjutav kristallväli tugevam. Tulenevalt sellest efektist on Mn^{4+} elektronseisundid selles võre positsioonis rohkem degenereerunud, mis toob endaga kaasa spektraalselt laia neeldumisriba ergastumisel ning kitsa kiirgus riba [9]. Tulenevalt spinni-valikureeglitest d^3 elektronidele, on madalamatel energiatel võimalikud kolm üleminekut: spinn-lubatud $^4A_2 - ^4T_2$ ja $^4A_2 - ^4T_1$ üleminekud ning spinn-keelatud $^4A_2 - ^4T_1$ üleminek. Neist ergastatud olekutest toimub mitte-kiirguslik relaksatsioon olekusse 2E_g , millele järgneb kiirguslik üleminek algolekusse 4A_2 (illustreeritud joonisel 10), mis annabki Mn^{4+} kiirguse punases spektraalpiirkonnas.

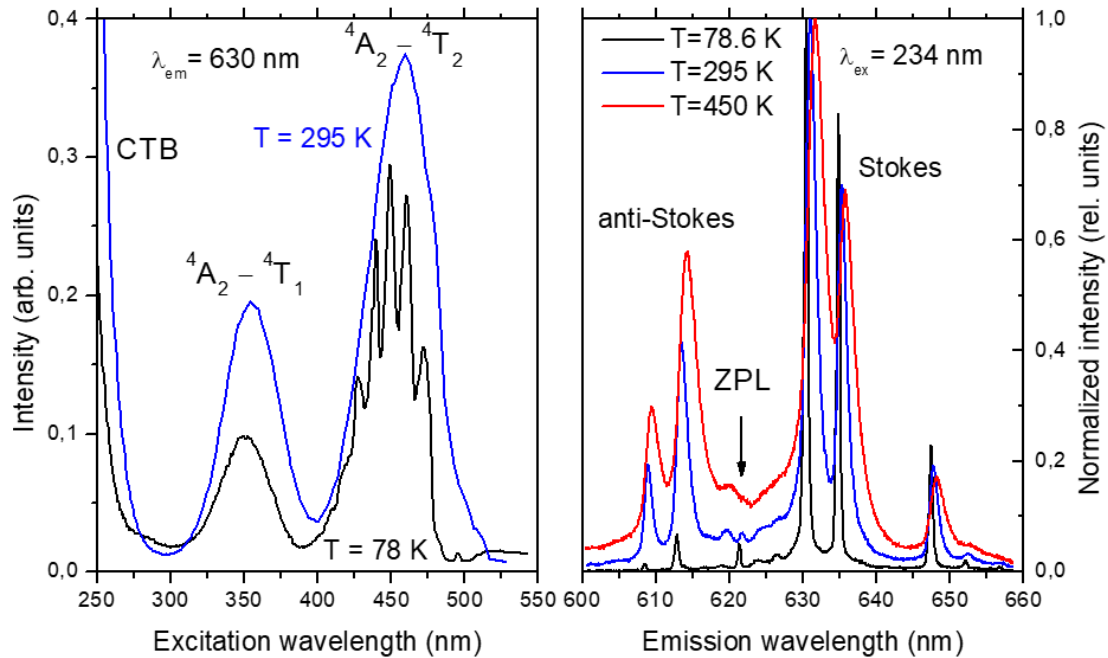


Joonis 10. Mn^{4+} iooni elektronseisundite diagramm konfiguratsiooni koordinaatides (a) ning sellele vastavad (oodatavad) neeldumis(ergastumis) ning kiirgusspektrid (b) [3].

Üldiselt pärineb siirdemetallide lisanditsentrite kiirgus kõige madalamast ergastatud energiasesiundist. Tulenevalt Mn^{4+} iooni mõjutavast tugevast kristallvälja efektist on selleks antud materjalis olek 2E_g . Üleminek sellelt energiatasemelt põhiseisundisse annabki soovitud kitsa kiirgusriba [10].

Sünteesitud fosfoori $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ puhul oli näha Mn^{4+} iseloomuliku luminesentspektreid spektri punases piirkonnas (Joonis 11), mis on identne teiste autorite poolt varasemalt uuritud

kiirgusspektritega [3,4,14,15]. Madalal temperatuuril on emissioonispektris näha nõrka null-foononjoont (ZPL, 621.4 nm 78 K juures), mis vastab puhtale elektroonsele üleminekule ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$, ning mitmeid Stokesi vibroonseid külgribasid [3].



Joonis 11. Fotoluminestsentsi ning fotoluminestsentsi ergastusspektrid $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (5%) jaoks erinevatel temperatuuridel.

Kõrgematel temperatuuridel kasvab anti-Stokesi vibroonsete külgribade intensiivsus, kuid kiirgusspektris domineerivad kuni luminestsentsi kustumiseni Stokesi vibroonsed külgribad.

Mn^{4+} luminestsentsi ergastusspekter $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ koosneb kahest laia riba, mis vastavad spin-lubatud üleminekutele ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ning ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (maksimumidega lainepikkustel ~353 ning ~460 nm temperatuuril 295 K, joonis 11) ning ühte intensiivsemat riba UV piirkonnas, mis tuleneb $F^- \rightarrow Mn^{4+}$ laengu ülekande (charge transfer, CT) seotud üleminekust. Madalal temperatuuril on madalaima energiaga ergastusribas näha peenstruktuuri, mis on põhjustatud MnF_6^{2-} oktaeedri võnkumistest [3].

Käesolev uurimus on osa suuremast projektist, mille käigus uuriti ka materjali jaoks Mn^{4+} luminestsentsi ja luminestsentsi kustumisaja temperatuurisõltuvusi ning ettevalmistamisel on teadusartikkel. Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis läbi viidud mõõtmised näitavad, et

sünteesitud materjali luminesentsomadused on võrreldavad General Electric patenteeritud punase fosforiga TriGain (samuti optimeeritud $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ühend) ning kindlasti paremad kui keskmine PFS fosfor (vaata tabel 2). Küll aga on oluline märkida, et võrreldes töös sünteesitud fosfoori $T_{1/2}$ on 592 ja 600 K, samas kui firma poolt arendatud TriGain materjalil on see 558 ja 559 K. Samas TriGain fosfori kiirguse termilise kustumise barjääri kõrgus ΔE on 1.52 eV, mis ületab käesoleva töös sünteesitud materjali väärtust 1.37 eV.

Tabel 2. Töös sünteesitud materjali luminesentsi termilist stabiilsust kirjeldavate parameetrite võrdlus General Electric korporatsiooni patenteeritud $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ fosforiga TrigainTM GE.

Parameter	MW-HT $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$		Trigain TM GE*		“Average” PFS*	
	Decay fit	Int. fit	Decay fit	Int. fit	Decay fit	Int. fit
$\tau_{300\text{ K}}$ (ms)	9.0		8.7		7.52	
τ_0 K (ms)	18.02		18.27		16.85	
$T_{1/2}$ (K)	592	600	559	558	555	557
ΔE (eV)	1.06	1.37	1.52	1.55	1.12	1.10

Tabelis 2 on $T_{1/2}$ termilise kustumise temperatuur, mis on defineeritud kui temperatuur, mille juures emissiooni intensiivsus on langenud 50% võrra algsest. $\tau_{300\text{ K}}$ (ms) on luminesentsi kustumisaeg 300 K juures, τ_0 K (ms) on arvutatud kustumisaeg 0 K juures, ΔE (eV) on termilise kustumise aktivatsioonienergia.

5. Kokkuvõte

Kokkuvõtvalt saab öelda, et:

- 1) Töötati välja uus meetod $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ mikroosakeste sünteesiks, mis baseerub veisnikfluoriidis koos-sadestamisel saadud geelide mikrolaine-hüdrotermaalsel töötlemisel. Näidati, et saadi faasipuhast ühend ning uuriti selle morfoloogiat. K_2SiF_6 kristalliseerub hästi defineeritud kujuga osakestena, mille keskmine suurus on mõni mikromeeter.
- 2) Arendati ja testiti mitmeid erinevaid meetodeid mangaani (IV) viimiseks kaaliumheksafluorosilikaadi kristallvõresse. Enim usaldusväärseks meetodiks osutus otsene kaaliumpermanganaadi lisamine reaktsiooni segusse. Elementkoostise analüüsid (EDX ja EPR) näitasid, et kõigi proovide puhul erinevad mangaani kontsentratsioonid saadud ühendis algselt reaktsioonisegusse lisatud lähteainete kogusest. Tõenäoliselt tuleneb erinevus lahustuvate mangaani (II) ühendite moodustumisest kõrvalprotsesside tulemusena.
- 3) Sünteesitud $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ mikroosakeste proovide puhul oli näha tugevat, Mn^{4+} ioonile fluoriidides karakteristlikku, punast luminesentsi. Selle luminesentspektrite ning temperatuuristabiilsuse uuringud näitasid, et oma omaduste poolest on sünteesitud materjal võrreldav toatemperatuuril kasutataval levinud koos-sadestamise meetodil sünteesitud $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ materjalidele, ning mõnede termilise stabiilsuse seotud omaduste osas ületab kommertsiaalseid patenteeritud fosfoore.

6. Summary

- 1) We developed a new method of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ microparticles synthesis based on microwave-hydrothermal treatment of gels obtained by co-precipitation in the media of hydrofluoric acid. We established phase purity and morphology of obtained samples. K_2SiF_6 tend to crystallize in a shape of well-formed particles with an average size of several microns.
- 2) We tested various techniques of introduction of manganese (IV) in the matrix of potassium hexafluorosilicate. The most reliable method appeared to be direct adding of potassium permanganate into the reaction mixture. Although elemental analysis (EDX and EPR) showed that in all cases resulted concentration of manganese in the matrix vary from the initially introduced quantity. Most likely, due to its loss in the form of soluble compounds of manganese (II) formed as a result of by-processes.
- 3) Obtained samples of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ microparticles exhibit strong red luminescence characteristic of Mn^{4+} in fluoride matrices. Study of spectrum and temperature stability of luminescence showed that synthesized samples are close to commercial materials of the same composition and exceed in thermal stability reported $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ materials obtained by commonly used room temperature co-precipitation.

7. Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada Dr. Hugo Mändarit, kes viis läbi XRD mõõtmised, Dr. Jekaterina Kozlovat ning Prof. Väino Sammelselga, kes viisid läbi SEM ja EDX mõõtmised, Dr Marek Oja, kes viis läbi EPR mõõtmised, Prof. Marco Kirmi, Dr. Marek Oja, Dr. Sebastian Vielhauerit ning Hr. Mihkel Märtenit, kes viisid läbi luminesentsuuringud ning Dr. Helbe Põdderit, kes assisteeris töö keelelise korrektuuriga. Autor soovib tänada Prof. Marco Kirmi konsultatsioonide eest luminesentsprotsesside teemal ning Dr. Alexander Vanetsevi käesoleva bakalaaurusetöö juhendamise eest.

8. Kasutatud kirjandus

1. Y. Kim, K. B. Kim, Y. H. Lee, K. B. Kim, Structural chemistry of $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) phosphor via structural refinement, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12 (4), (2012), 3443-3446.
2. P. T. Tin, N. H. K. Nhan, T. H. Q. Minh, T. N. Nguyen, M. Voznak, T. T. Trang, $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ phosphor: a novel recommendation for improving the lighting performance of the 7000 °K remote-packaging white LEDs, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, vol. 67, (2018), 337-341.
3. S. Adachi, Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated oxide phosphors for use in white-LED applications: A review. *Journal of Luminescence*. 2018, 202, 263-281.
4. R. Verstraete, H. F. Sijbom, J. J. Joos, K. Korthout, D. Poelman, C. Detavernier, P. F. Smet, Red Mn^{4+} -Doped Fluoride Phosphors: Why Purity Matters. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018, 10, 18845–18856.
5. X. Shen, D.F. Zhang, X.W. Fan, et al. Fabrication and characterization of YAG:Ce phosphor films for white LED applications, *J Mater Sci: Mater Electron* (2016) 27: 976.
6. C. C. Tsai, J. Wang, M. H. Chen, Y. C. Hsu, Y. J. Lin, C. W. Lee, S. B. Huang, H. L. Hu, W. H. Cheng, Investigation of Ce:YAG Doping Effect on Thermal Aging for High-Power Phosphor Converted White-Light-Emitting Diodes. *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.* 2009, 9, 367–371.
7. S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, Phosphors in Phosphor-converted White Light-emitting Diodes: Recent Advances in Materials, Techniques and Properties. *Mater. Sci. Eng., R* 2010, 71, 1– 34.
8. H. Shi, C. Zhu, J. Huang, J. Chen, D. Chen, W. Wang, F. Wang, Y. Cao, X. Yuan, Luminescence Properties of YAG:Ce, Gd Phosphors Synthesized Under Vacuum Condition and Their White LED Performances. *Opt. Mater. Express* 2014, 4, 649–655.
9. H. F. Sijbom, R. Verstraete, J. J. Joos, D. Poelman, P. F. Smet, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ as a Red Phosphor for Displays and Warm-white LEDs: a Review of Properties and Perspectives. *Opt. Mater. Express* 2017, 7, 3332–3365.

10. R. Mirhosseini, M. F. Schubert, S. Chhajed, J. Cho, J. K. Kim, E. F. Schubert, Improved color rendering and luminous efficacy in phosphor-converted white light-emitting diodes by use of dual-blue emitting active regions, *Optics Express*, Vol. 17 (13), (2009), 10806-10813.
11. Z. Zhou, N. Zhou, M. Xia, M. Yokoyama, H. T. Hintzen, Research progress and application prospects of transition metal Mn^{4+} -activated luminescent material, *Mater. Chem. C*, 4, (2016), 9143-9161.
12. J. W. Moon, B. G. Min, J. S. Kim, M. S. Jang, K. M. Ok, K. Han, J. S. Yoo, Optical characteristics and longevity of the line-emitting $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ phosphor for LED application, *Optical Materials Express*, 6 (3), (2016), 782-792.
13. M. Jàky, L. I. Simàndi, V. Y. Shafirovich, Autocatalytic Oxidation of Propane-1,2-diol by Soluble Manganese(IV) in Aqueous Phosphoric Acid, *Inorganica Chimica Acta*, 90, (1984), 39-41.
14. F. Garcia-Santamaria, J. E. Murphy, A. A. Setlur, S. P. Sista, Concentration Quenching in $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ Phosphors. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2018, 7, R3030–R3033.
15. W.W. Beers, D. Smith, W.E. Cohen, A.M. Srivastava, Temperature dependence (13–600 K) of Mn^{4+} lifetime in commercial $Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}$ and K_2SiF_6 phosphors, *Opt. Mater.* 84 (2018) 614-617.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Peep Põdder,

(autori nimi)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
Mn⁴⁺ dopeeritud K₂SiF₆ mikroosakeste mikrolaine-hüdrotermiline süntees sooja valge LED punase komponendina

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on Dr. Alexander Vanetsev,

(juhendaja nimi)

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Peep Põdder

29.05.2019